



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(17) Offenlegungsschrift  
(10) DE 199 25 412 A 1

(51) Int. Cl. 7:  
**C 09 D 1/04**  
C 09 J 1/02

(21) Aktenzeichen: 199 25 412.5  
(22) Anmeldetag: 2. 6. 1999  
(43) Offenlegungstag: 7. 12. 2000

(71) Anmelder:  
Deutsche Amphibolin-Werke von Robert Murjahn  
GmbH & Co KG, 64372 Ober-Ramstadt, DE  
  
(74) Vertreter:  
PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80336  
München

(72) Erfinder:  
Rademacher, Ingo, Dr., 64807 Dieburg, DE; Bister,  
Erhard, Dr., 64846 Groß-Zimmern, DE  
  
(56) Entgegenhaltungen:  
DE 19 43 114 B2  
DE 16 69 182

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Silikatgebundene Materialien wie Beschichtungs-, Form-, Klebe- und Spachtelmaterial, Bindemittel und Verfahren zu deren Herstellung
- (57) Die Erfindung betrifft silikatgebundene Materialien, insbesondere Beschichtungs-, Form-, Klebe- und Spachtelmaterial mit einem Silikatbindemittel und ggf. Füllstoffen und/oder Pigmenten und/oder Additiven.  
Das Silikatbindemittel enthält wasserlösliches Silikat, Kieselsäure und eine oder mehrere wasserlösliche organische Stickstoffverbindungen als Stabilisator.

DE 199 25 412 A 1

DE 199 25 412 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft silikatgebundene Materialien wie Beschichtungs-, Form-, Klebe- und Spachtelmaterialien unter Verwendung eines silikatischen Bindemittel. Die Erfindung betrifft weiterhin das Bindemittel selbst und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Dieses Bindemittel wird erhalten aus Abmischungen von gelästen Kieselsohlen und Alkalisilikaten mit einem speziellen Stabilisator.

Silikatische Materialien wie Beschichtungen werden seit dem 19. Jahrhundert vor allem als Anstriche für mineralische Untergründe eingesetzt. Diese sogenannten Silikatfarben zeichnen sich durch den Einsatz von kaliumsilikathaltigen Wassergläsern mit einem Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{O}$  von 3,5 bis 4,5 zu 1 aus. Höhere Molverhältnisse scheitern durch die für im Bindemittel notwendigen Feststoffgehalte von mehr als 15 Gew.-% an der zu hohen Viskosität bzw. der Instabilität des wäßrigen Alkalisilikates. Nur mit Lithiumsilikaten sind bei hohen Feststoffgehalten höhere Molverhältnisse erhältlich. Der Einsatz von Lithiumsilikaten ist jedoch nicht wirtschaftlich.

Es ist bekannt, daß durch ein höheres Molverhältnis die Wasserlöslichkeit des silikatischen Bindemittels verringert wird. Dies gilt für die frischapplizierten Beschichtungsmassen, die ausgehärteten Beschichtungsmassen sowie für auf gleicher Bindemittelbasis hergestellten Formmassen. Die Folge ist, daß der Einsatz eines Bindemittels mit erhöhtem Molverhältnis zu einer besseren Frühwasserfestigkeit und zu einer geringeren Auslaugung der Beschichtung oder des Formkörpers führt. Solche Eigenschaften zeigen sich in der Bewitterung durch höhere Elutionen, einsetzende Kreidung und Erosion der mineralischen Beschichtung und des mineralischen Formkörpers. Von solchen Systemen wird daher gegenüber derzeitigen Systemen überlegene Witterungsbeständigkeit und vor allem geringere Kreidungsneigung erwartet.

Die bisherigen bekannten dispersionsfreien Beschichtungsmassen auf der Basis von Alkalisilikaten sind entweder 2-Komponentensysteme, bestehend aus einer flüssigen Alkalisilikatbindemittelkomponente und einer Pulverkomponente, welche gegenüber den Alkalisilikaten reaktive und diese aushärtende Bestandteile enthält, oder 1-Komponentensysteme, enthaltend Alkalisilikate, insbesondere Kaliumsilikate. Die Bindemittel zeigen vor allem in der Aushärtungsphase eine relativ hohe Frühwasserunbeständigkeit. Sobald die Beschichtungen bzw. Formmassen ausgehärtet sind, führt der Alkaligehalt des Bindemittels zu einer Auslaugung des Bindematerials bei Anwesenheit von Wasser. Diese Auslaugung schwächt das Bindungsgefüge und führt dann in der Folge weiterer Bewitterungen zu den obengenannten Schäden. Als 1-Komponenten Silikatbeschichtungen werden oft auch Dispersionssilikatbeschichtungen bezeichnet. Dabei handelt es sich in der Regel um Beschichtungssysteme, die wasserdispersierbare organische Bindemittel wie z. B. Polyacrylate, Styrolacrylate und/oder Mischpolymerivate aus Acrylsäure, Styrol, Butadien etc. verwenden.

Insbesondere letztere Einkomponentensysteme erfüllen in der Regel bei geeigneter Formulierung die Anforderungen hinsichtlich guter Lagerstabilität, einfacher Verarbeitung und guter Witterungsbeständigkeit nach Beendigung des Abbindevorganges. Vor allem die Frühwasserfestigkeit ist gegenüber den oben erwähnten organodispersionsfreien Systemen verbessert.

Für Anwendungen, insbesondere bei Applikation im Außenbereich mit wechselhaften Witterungsbedingungen ist eine nochmals verbesserte Frühwasserfestigkeit und Auslaugbeständigkeit erwünscht.

Das gleiche gilt sinngemäß auch für Formmassen, Klebe- und Spachtelmassen.

Bekanntlich steigt die Frühwasserfestigkeit und Wasserresistenz von Alkalisilikatbeschichtungen und Formmassen mit steigendem Molverhältnis  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{X}_2\text{O}$  der Alkalisilikatkomponente. Jedoch ist es beispielsweise in herkömmlichen Flüssigsystemen von deckenden Farben, mit einem Bindemittelanteil von 20 bis 35 Gew.-% und einem angestrebten Silikatanteil von 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die gebrauchsfertige Beschichtungsmasse, nicht möglich, ein Molverhältnis  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{X}_2\text{O}$  (insbesondere  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{O}$ ) deutlich über 4,0 einzustellen, da bei weiterer Erhöhung des Molverhältnisses eine starke Viskositätszunahme bis hin zur Gelbildung der Farben erfolgt.

In der Praxis kann man durch den Einsatz von festen und kolloidalen Silikaten das Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{X}_2\text{O}$  (Alkalioxid) erhöhen. Dies geschieht durch Mischung dieser Verbindungen mit einem wäßrigen Alkalisilikat. Derartige Mischungen von Wasserglas und reaktiven Silikaten zeigen jedoch für den Einsatz als Beschichtungen eine kurze Topfzeit. Sie eignen sich nicht für die Verwendung als lagerfähige Beschichtungsmaterialien wie z. B. Putze und Farben. Dies konnte anhand eigener Versuche bestätigt werden. So zeigen Farben die nach dem Stand der Technik hergestellt werden bei 20°C eine Gelierung innerhalb von wenigen Tagen. Farben, die ausschließlich Sole als Bindemittel enthalten und damit sinngemäß ein sehr hohes Molverhältnis  $\text{SiO}_2$  zu Alkalioxid (größer als 25) enthalten, zeigen eine für die Anwendung in Beschichtungen und Formmassen zu geringe Bindekraft. Mit zunehmenden Anteil an Alkalioxid steigt die Bindekraft der genannten Abmischungen. In der Praxis sind Feststoffverhältnisse von kolloidalem  $\text{SiO}_2$  zu Alkalisilikat, von kleiner als 1,1 geeignet.

Die oben genannten Eigenschaften zeigen nicht nur die bisher beschriebenen gefüllten Systeme wie Beschichtungsmassen und sinngemäß auch die Formmassen, sondern auch die silikatischen Bindemittelabmischungen selbst.

Nicht stabilisierte wäßrige Abmischungen von Kieselsohlen und Alkalisilikaten zeigen eine ungenügende Stabilität. Derartige Abmischungen gelieren innerhalb weniger Tage. Dies gilt vor allem für konzentriertere Bindemittelabmischungen die mehr als 10 Gew.-% Feststoff enthalten. Derartige konzentrierte Abmischungen sind für den Einsatz als Bindemittel aber notwendig, um das notwendige Bindevermögen zu erreichen.

Bei den für die Herstellung von Formkörpern, Klebe- und Spachtelmassen sowie Beschichtungen im Bindemittel notwendigen Feststoffgehalten von mehr als 15 Gew.-% werden mit zunehmendem Feststoffgehalten auch zunehmend geringere Stabilitäten festgestellt. Die Folge davon ist, daß eine mit einem Kieselosol und Alkalisilikat hergestellte Farbe ohne organische Anteile innerhalb von wenigen Tagen stark andickt (Beispiel 4).

Derartige nicht lagerstabile, verdickte Farben lassen sich nicht mehr mit den üblichen Beschichtungswerkzeugen (Polle, Pinsel, Spritzpistole) verarbeiten.

In R. K. Iler "The Chemistry of Silica" John Wiley & Sons New York 1979 Seite 145 werden – angeblich stabile – Mischungen von kolloidalen Kiesel säure und Kaliumsilikat mit einer Konzentration an  $\text{SiO}_2$  von 15 bis 30 Gew.-% und Molverhältnissen von  $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$  von 11 : 1 bis 24 : 1 beschrieben. Gemäß eigenen Untersuchungen zeigen jedoch Mischungen aus Kaliumsilikat und Kieselosol mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 20 bis 35 Gew.-% und berechneten Molverhältnissen  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{O}$  zwischen 4,5 und 11,0 bei Raumtemperatur innerhalb von 9 bis 45 Tagen Gelbildung, was für eine Vermarktung als anwendungsfertige Produkte und für eine Lagerhaltung als Bindemittel für 2-Komponenten

Produkte absolut unzureichend ist. Die genannten Molverhältnisse sind für die Eignung als Bindemittel für Beschichtungen und Formmassen notwendig, da das Bindevermögen der stabilisierten Abmischungen mit der Erhöhung des theoretischen Molverhältnisses abnimmt. Dies ist typisch für Farben.

Die DE 28 37 891 beschreibt eine Alkalisilikatbindemittelkombination mit einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{O}$  von etwa 4,8 : 1 bis 6,0 zu 1 mit einem Anteil von 1 bis 20 Gew.-% eines Silicon (wie z. B. Methylsilanol oder Methyltrimethoxysilans), welches aus einer Kaliumsilikatlösung, einem Siliziumhydrogel und Methyltrimethoxysilan unter Hydrolyse des letzteren hergestellt wird. Dieses Material dient unter anderem als Korrosionsschutzbeschichtung für Eisenmetalle und Aluminiumlegierungen oder auch als Anstrichmittel für hydraulische Bindemittel oder gegebenenfalls Holz.

Die Herstellung dieses Bindemittels ist aufwendig und aufgrund des feuchtigkeitsempfindlichen Methyltrimethoxysilanes auch nicht ungefährlich. Solche Monomeren reagieren mit den Silikaten des Wasserglases in einer Polykondensation. Solche Beschichtungsmittel sind nicht lagerstabil und gelieren in kurzer Zeit. Die EP 0 842 910 A2 beschreibt Bindemittel aus Wasserglas (Alkalisilikatlösung), insbesondere Natronwasserglas, und Kieselgel, welche miteinander vermischt als Bindemittel zur Herstellung von Formkörpern aus haufwerksporenbildenden und/oder granulatförmigen Materialien unter Erhitzen auf über 100°C verwendet werden. Solche Mischungen sind zur Herstellung lagerstabiler Einkomponenten Beschichtungsmassen, Formmassen und dergleichen nicht geeignet. Außerdem sind Temperaturen von mehr als 100°C für die Aushärtung des Bindemittels notwendig. Die WO 95/29139 beschreibt eine silikatische Masse und Beschichtung, die hergestellt wird aus einer Mischung von Wasserglas und Kieselgel. Diese Massen und Beschichtungen enthalten keine Stabilisatoren und zeigen im Versuch nach ihrer Herstellung eine Verarbeitungszeit von circa einer Stunde und sind somit auch nicht lagerstabil.

Ausgehend hiervon ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, silikatgebundene Materialien, insbesondere Beschichtungs-, Form-, Klebe- und Spachtelmaterialien auf der Basis eines verbesserten silikatischen Bindemittels anzugeben, welche eine hohe Bindekraft und lange Stabilität gegen Gelierung aufweisen. Die Materialien sollten weiterhin eine erhöhte Frühwasserfestigkeiten und erhöhte Auslaugbeständigkeiten aufweisen. Aufgabe der Erfindung ist es weiterhin, ein silikatisches Bindemittel anzugeben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß dieses bei geschlossener Lagerung in 20°C nicht innerhalb von 30 Tagen geliert, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Die Aufgabe wird in bezug auf die silikatischen Materialien durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst, in bezug auf das Bindemittel durch die kennzeichnenden Merkmale des Anspruches 19 und in bezug auf das Verfahren durch die Merkmale des Anspruches 28 gelöst. Die Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfnungsgemäß wird somit vorgeschlagen, diese Materialien, die ein Silikatbindemittel enthalten, dadurch weiterzubilden, daß das Silikatbindemittel wasserlösliche Silikate, Kieselsäure und als erfundungswesentliche Komponente mindestens eine wasserlösliche organische Stickstoffverbindung als Stabilisator enthält. Erfnungsgemäß ist es dabei bevorzugt, wenn das Bindemittel in den vorstehend erwähnten Materialien, jeweils gerechnet als Trockensubstanz, 2,5 bis 50 Gew.-% wasserlösliche Silikate, 1,0 bis 30 Gew.-% Kieselsäure und 0,05 bis 30 Gew.-% Stabilisator enthält. Bevorzugt enthält das Bindemittel 15 bis 35 Gew.-% wasserlösliches Silikat, 3 bis 10 Gew.-% Kieselsäure und 0,1 bis

#### 10 Gew.-% Stabilisator.

Überraschend wurde gefunden, daß man die vorstehend erwähnten Materialien mit verbesserter Frühwasserbeständigkeit und Wasserauslagerungsresistenz erhalten kann, wenn man als Silikatbindemittel eine Kombination aus Kaliumsilikatlösung und Siliciundioxidhydrosol mit geringen Anteilen eines Stabilisators, auf Basis wasserlöslicher kationischer organischer Stickstoffverbindungen verwendet.

Als kationische organische Stickstoffverbindungen kommen wasserlösliche quaternisierte organische Mono-, Di-, Tri- oder Oligoamine mit aliphatischen Kohlenstoffketten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aromaten in Form von Hydroxyverbindungen oder ihren wasserlöslichen Salzen wie z. B. Chloriden, Bromiden, Fluoriden, Sulfaten, Formiaten, Acetaten etc. in Frage.

Als besonders geeignet haben sich quaternisierte organische Mono-, Di-, oder Triamine mit C-Kettenlängen zwischen 2 und 8 und mindestens je einer kurzkettigen Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe an den kationischen Stickstoffatomen erwiesen. Bevorzugte Beispiele sind hierbei N,N,N',N'-Tetraalkyl-N,N'-bishydroxyalkyl- $\alpha,\omega$ -alkylen-diammonium-Verbindungen.

Silikatlösungen können z. B. handelsübliche Produkte mit einem Feststoffgehalt zwischen 2,5 und 50%, bevorzugt 25 und 40% und einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$  und/oder  $\text{Na}_2\text{O}$  zwischen 2,0 : 1 und 5,0 : 1 verwendet werden. Die Kalium- und/oder Natriumsilikate können auch ganz oder teilweise durch Lithiumsilikat ersetzt werden.

Als Siliciundioxidhydrosole können handelsübliche Kieselsole mit einem Feststoffgehalt von mindestens 10 Gew.-%, bevorzugt mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 10 bis 60%, besonders bevorzugt 25 bis 40% und Teilchengrößen zwischen 5 und 100 nm, bevorzugt 5 bis 35 nm verwendet werden.

Die erfundungsgemäßen Materialien können selbstverständlich, neben dem Bindemittel, wie vorstehend definiert, an und für sich bekannte Füllstoffe und/oder Pigmente und/oder Additive enthalten.

Der Anteil des Bindemittels und/oder des Füllstoffes in den Materialien richtet sich nach dem Material selbst und nach den Anforderungen. Generell ist es möglich, daß die Materialien 1 bis 95 Gew.-% Bindemittel und 95 bis 1 Gew.-% Füllstoff enthalten. Die mengenmäßige Auswahl obliegt hier dem Fachmann. Je nachdem ob es sich um ein Beschichtungsmaterial, d. h. um einen Beschichtungsstoff, eine Formmasse, eine Klebemasse oder um eine Spachtelmasse handelt, werden die entsprechenden Mengen Füllstoff ausgewählt. Beispiele für Füllstoffe sind: Quarze, Dolomite, Calcite, Schichsilikate, Vulkanite, Faserstoffe, Kieselerden wie z. B. Kieselgur und Diatomenerden, reaktive Füllstoffe, die Verbindungen wie Zink, Calcium, Strontium, Aluminium, Magnesium, Barium, Zirkon, Eisen, Titan, Phosphor und Bor enthalten. Selbstverständlich können auch entsprechende Mischungen dieser Füllstoffe eingesetzt werden.

Je nach Anforderung können in den Materialien neben den Bindemitteln auch 0,0001 bis 90 Gew.-% Pigment und/oder Farbstoff enthalten sein. Die gewichtsmäßige Auswahl des Pigmentes bzw. Farbstoffes wird wieder nach dem Anwendungsfall getroffen. Beispiele für Pigmente oder Farbstoffe, die für die Materialien nach der Erfindung geeignet sind, sind synthetische und natürliche anorganische Pigmente oder Farbstoffe sowie gegebenenfalls organische Pigmente oder Farbstoffe und deren Mischungen.

Erfnungsgemäß kann in dem Material neben 1 bis 95 Gew.-% Füllstoff und dem Bindemittel (1 bis 99,999 Gew.-%) auch 0,0001 bis 90 Gew.-% Pigment und/oder Farbstoff enthalten sein.

Die Materialien nach der Erfindung können selbstver-

ständlich auch die aus dem Stand der Technik bekannten Additive enthalten. Derartige Additive können sein Netz- und/oder Dispergiernittel und/oder Hydrophobierungsmittel und/oder Entschäumer und/oder Lösemittel und/oder Verdicker und/oder Emulgatoren.

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Materialien erfolgt nach herkömmlicher Technologie durch Vermischen und Homogenisieren der Bestandteile, üblicherweise bei Raumtemperatur unter Normaldruck.

Die Reihenfolge der Zugabe der Einzelkomponenten ist von untergeordneter Bedeutung, kann jedoch ebenso wie die Mischintensität im Einzelfall das Resultat beeinflussen.

Bei dem Fachmann vertrauter optimierter Formulierung und Produktion sind die erfundungsgemäßen Materialien (z. B. Farben, Putze etc.) bei Lagerung zwischen +10 und 35°C mindestens 1 Monat lagerstabil.

Die Anwendung kann für Beschichtungsmaterialien mit üblichen Methoden für mineralische Beschichtungsmassen erfolgen, so z. B. durch Aufstreichen, Aufrollen, Spritzen, Kellenauftrag und dgl. Gegenüber herkömmlichen Silikatbeschichtungsmassen weisen die erhaltenen Beschichtungen ein rascheres Abbindeverhalten und somit bessere Frühwasserfestigkeit und Wasserauslaugbeständigkeit auf.

Die Erfindung betrifft weiterhin Bindemittel, die wasserlösliche Silikate, Kieselsäure und wasserlösliche organische Stickstoffverbindungen als Stabilisator enthalten. Die stoffliche und mengenmäßige Zusammensetzung des Bindemittels entspricht der vorstehend bei den Materialien beschriebenen Zusammensetzung des dort angewendeten Bindemittels.

Auf die diesbezügliche Offenbarung wird deshalb Bezug genommen.

Beim Bindemittel ist besonders hervorzuheben, daß von den Erfindern gefunden wurde, daß eine Bindemittelformulierung enthaltend die wasserlöslichen Silikate in Form einer wässrigen Lösung mit den Merkmalen des Anspruches 25 und die Kieselsäure in Form eines wasserhaltigen Siliciumdioxidsols nach Anspruch 27 in Kombination mit geringen Mengen des Stabilisators (0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 10 Gew.-%) besonders lagerstabil ist.

Dadurch ist es möglich, das Bindemittel in Form einer Vornischung bereitzustellen und dieses Bindemittel dann erst vor Ort, d. h. beim Einsatz mit den entsprechenden Pigmenten und/oder Additiven und/oder Füllstoffen, falls erforderlich, zu mischen. Auch ist es möglich, daß zuerst eine Vornischung aus wasserlöslichen Silikaten und Siliciumdioxidsolen hergestellt wird und daß dann der Stabilisator nachträglich zugegeben wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel): Silikatbindemittel

Aus 50 Gew.-% Kaliumwasserglas (20,5% SiO<sub>2</sub> und 8,2% K<sub>2</sub>O) und 50 Teilen eines 30%igen Kieselols wird unter Röhren eine Mischung hergestellt, welche ein berechnetes Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>O = 9,3 aufweist.

Die zunächst dünnflüssige Mischung (Auslaufzeit bei 20°C/Fordbecher/Düse 4 mm: 17 sec) bildet bei 20–23°C nach 35 Tagen ein festes Gel.

#### Beispiel 2: Silikatbindemittel

Zu einer gemäß Beispiel 1 hergestellten Mischung werden, bezogen auf die fertige Ausgangsmischung, 2,0 Gew.-% einer 63%igen wässrigen Lösung von N,N,N',N'-Tetramethyl-N,N'-bis-(hydroxypropyl)-1,2-ethylendiammonium-dichlorid homogen zugemischt.

Die dünnflüssige Mischung (Auslaufzeit bei 20°C/Fordbecher/Düse 4 mm: 11 sec) wird bei 20–23°C gelagert und ist noch nach 131 Tagen stabil und dünnflüssig (Auslaufzeit bei 20°C/Fordbecher/Düse 4 mm: 14 sec).

#### Beispiel 3: Silikatbindemittel

Zu einer gemäß Beispiel 1 hergestellten Mischung werden, bezogen auf die fertige Ausgangsmischung, 2,0 Gew.-% einer 45%igen wässrigen Lösung von N,N,N',N'-Tetramethyl-N,N'-bis-hydroxyethyl-1,3-propylenediammonium-dihydroxid homogen zugemischt.

Die dünnflüssige Mischung (Auslaufzeit bei 20°C/Fordbecher/Düse 4 mm: 13 sec) wird bei 20–23°C gelagert und ist noch nach 108 Tagen stabil und dünnflüssig (Auslaufzeit bei 20°C/Fordbecher/Düse 4 mm: 13 sec).

#### 4. Ausführungsbeispiel

Eine Silikatsfarbe wird mit folgenden Einwaagen hergestellt:

96,1 g Wasser; 2,3 g Verdicker vom Typ Tylose H 10000 P2 der Firma Hoechst AG; 0,1 g Kalilauge (20%); 0,85 g Netz- und Dispergiernittel Triton 405 der Firma Klöckner; 0,5 g Coatex BR3 der Firma Coatex; 150,0 g Füllstoff vom Typ Sibelite Mehl 010 der Firma Sibelo; 0,5 g Konservierungsmittel vom Typ Acitid BX der Firma Thor; 1,25 g Entschäumer vom Typ Agitan 260 der Firma Münzing; 40,0 g Füllstoff vom Typ Glimmer MU-N75R der Firma Ziegler; 30 10,0 g Hydrophobierungsmittel vom Typ Contraquin NS14W der Firma Hüls; 20,0 g Füllstoff vom Typ Clarel DIF-D der Firma Elf-Atochem; 270,7 g Wasserglas vom Typ Betolin K28 der Firma Woellner; 50,0 g Pigment vom Typ Tiona RL68 der Firma Millennium; 130,0 g Füllstoff vom Typ Siliplast 910 der Firma gfr; 150,0 g Füllstoff vom Typ BLP-2 der Firma Onya; 67,7 g Kieselol vom Typ Klebosol 30N12 der Firma Hoechst AG.

Zusätzlich wurden in diese Mischung 10,0 g Wasser eingearbeitet.

Die Herstellung der Farbe erfolgte innerhalb von 30 min. am Dissolver bei circa 1500 U/min. Die Zugabe erfolgte in der oben genannten Reihenfolge. Die Zugabe von Extrawasser erfolgt vor der Kieselolszugabe.

#### 5. Ausführungsbeispiel

Alternativ wie die Farbe aus Ausführungsbeispiel 4, aber statt der letzten Zugabeposition von 10,0 g Wasser werden 50 50,0 g einer 35% wässrigen Lösung von N,N,N',N'-Tetramethyl-N,N'-bis-(hydroxypropyl)-1,6-hexamethylendiammonium-dihydroxid homogen zugemischt.

Die Herstellung der Farbe erfolgte innerhalb von 30 min. am Dissolver bei circa 1500 U/min. Die Zugabe erfolgte in der oben genannten Reihenfolge. Die Zugabe von Stabilisator erfolgt vor der Kieselolszugabe.

#### 6. Ausführungsbeispiel

100 g der im Beispiel 5 hergestellten Farbe werden mit 60 50 g Füllstoff vom Typ Sibelite Mehl 010 versetzt und homogenisiert. Danach wird die entstandene Formmasse in eine PE- oder PP-Negativform gefüllt und auf der Rückseite glattgezogen. Die Formmasse härtet über mehrere Tage bei Raumtemperatur aus. Sobald die Formmasse eine Festigkeit erreicht, die der von Keramiken ähnlich ist, läßt sich die Masse problemlos aus der Form nehmen.

## 7. Anwendungsbeispiel

Ein Silikaatputz wird gemäß der folgenden Rezeptur hergestellt:

8.4 g Wasser; 0.2 g Verdicker vom Typ Tylose H 10000 P2 der Firma Hoechst; 0.1 g Kalilauge (20%); 0.5 g Netz- und Dispergiernmittel vom Typ Sapetin D20 der Firma Woellner; 2.0 g Pigment vom Typ Tiona RL68 der Firma Millennium; 0.3 g Faser vom Typ Polypropylen Kurzschnitt 2,2 dTex der Firma Ziegler; 1.0 g Füllstoff vom Typ Celite 281 der Firma Lehnmann & Voss; 1.0 g Füllstoff vom Typ Glimmer MUN 450 der Firma Ziegler; 1.0 g Hydrophobierungsmittel vom Typ Contraquin NS14W der Firma Hüls; 11.9 g Wasserglas vom Typ Betolin K28 der Firma Woellner; 1.0 g Verdicker-suspension aus Bentone CT in Wasser (10%) mit Bentone CT der Firma Rheox; 5.0 g Füllstoff vom Typ Siliplast 910 der Firma gfr; 20.0 g Füllstoff vom Typ Carolith 0-0,2 FB der Firma Omya; 1.0 g Füllstoff vom Typ Granomar 0.7 S der Firma Ziegler; 0.5 g Stabilisator vom Typ N,N,N',N'-Tetramethyl-N,N'-bis-(hydroxypropyl)-1,6-hexamethylen-diamonium-dihydroxid 35% in Wasser gelöst; 2.9 g Kiesel-sols vom Typ Klebosol 30N12 der Firma Hoechst; 34.0 g Füllstoff vom Typ Oniyacarb 130 der Firma Omya.

Die Rohstoffe werden in der angegebenen Reihenfolge am Dissolver bei circa 1500 U/min. innerhalb einer halben Stunde verarbeitet. Die entstandene Putzmasse wird anschließend mit der Putzscheibe auf eine grundierte Faserze-mplatte appliziert.

## 8. Ausführungsbeispiel

Eine Silikatsfarbe wird mit folgenden Einwaagen hergestellt:

124,5 g Wasser; 2.3 g Verdicker vom Typ Tylose H 10000 P2 der Firma Hoechst AG; 0.1 g Kalilauge (20%); 0.85 g Netz- und Dispergiernmittel Triton 405 der Firma Klöckner; 0.5 g Coatex BR3 der Firma Coatex; 150,0 g Füllstoff vom Typ Sibelite Mehl 010 der Firma Sibelco; 0.5 g Konservie-rungsmittel vom Typ Acticid BX der Firma Thor; 1,25 g Entschäumer vom Typ Agitan 260 der Firma Münzing; 40 40,0 g Füllstoff vom Typ Glimmer MU-N75 R der Firma Ziegler; 10,0 g Hydrophobierungsmittel vom Typ Contra-quin NS14W der Firma Hüls; 20,0 g Füllstoff vom Typ Clarcel DIF-D der Firma Elf-Atochem; 310,0 g Wasserglas vom Typ Betolin K35 der Firma Woellner; 50,0 g Pigment vom Typ Tiona RL68 der Firma Millennium; 130,0 g Füllstoff Siliplast 910 der Firma gfr; 150,0 g Füllstoff vom Typ BLP-2 der Firma Omya.

Abschließend wurden in diese Mischung 10,0 g Wasser eingearbeitet.

Die Herstellung der Farbe erfolgte innerhalb von 30 min. am Dissolver bei circa 1500 U/min. Die Zugabe erfolgte in der oben genannten Reihenfolge.

Ergebnisse der vergleichenden Prüfungen zu den Ausführungsbeispielen 4, 5 und 8:

Meßgrößen und Testbedingungen zur Beurteilung der Farben der Beispiele 4 und 5 und 8:

Lagerverhalten bei 40°C im geschlossenen System:

Geringfügige Erhöhung der Viskosität innerhalb von 30d in Ausführungsbeispiel 5 um den Faktor 1.8. Sehr starke Erhöhung der Viskosität innerhalb von 30d in Ausführungsbeispiel 4 um einen Faktor  $\geq 20$  (Probe fest und nicht aufrührbar – Viskositätsmessung nicht möglich). Erhöhung der Viskosität innerhalb von 30d in Ausführungsbeispiel 8 um den Faktor 6, 7.

Lagerverhalten bei 40°C im geschlossenen System aber mit jeweils zu den festgesetzten Meßdatum. infolge der Meßbedingungen, aufgerührten Farben:

Erhöhung der Viskosität von Ausführungsbeispiel 5 um den Faktor:

0.9 (nach 7 Tagen), 1.8 (nach 14 Tagen), 2.1 (nach 21 Tagen)

Erhöhung der Viskosität von Ausführungsbeispiel 4 um den Faktor:

2.6 (nach 7 Tagen), 6.9 (nach 14 Tagen), Probe fast fest und schwer meßbar (nach 21 Tagen).

Erhöhung der Viskosität von Ausführungsbeispiel 8 um den Faktor:

10 2.9 (nach 7 Tagen), 6.5 (nach 14 Tagen), 8.7 (nach 21 Tagen)

Auslaugprüfung von 7d und 14d im Normklima (50% rel. Feuchtigkeit/20°C) offen gehärteten Farbscheiben (15 g) in 100 g destillierten Wasser. Bestimmte Gewichtsverluste:

Von Ausführungsbeispiel 5: 8,9 Gew.-% (Probe maßhaltig)

15 Von Ausführungsbeispiel 4: 6,7 Gew.-% (Probe maßhaltig)

Von Ausführungsbeispiel 8: 18,4 Gew.-% (Probe zerfallen).

Prüfung der Frühwasserdichtigkeiten auf einer mit Betolin K28 + Wasser (3 : 1) grundierten Fasermörtelplatte, die je zweimal mit den Beschichtungen aus den Ausführungsbeispielen gestrichen wurde. Die Wasserbelastung erfolgte nach 10 min, 20 min, 30 min. 50 min Trocknung des Zwei-tanstriches mit nachfolgender visueller Beurteilung.

Beurteilung für Ausführungsbeispiel 5: gut;

Beurteilung für Ausführungsbeispiel 4: sehr gut;

25 Beurteilung für Ausführungsbeispiel 8: mangelhaft.

## Patentansprüche

1. Silikatgebundene Materialien, insbesondere Be-schichtungs-, Form-, Klebe- und Spachtelmaterial mit einem Silikatbindemittel und ggf. Füllstoffen und/oder Pigmenten und/oder Additiven, dadurch gekenn-zeichnet, daß das Silikatbindemittel wasserlösliches Silikat, Kieselsäure und eine oder mehrere wasserlösliche organische Stickstoffverbindungen als Stabilisator enthält.

2. Materialien nach Anspruch 1, dadurch gekenn-zeichnet, daß das Bindemittel jeweils gerechnet als Trockensubstanz 2,5 bis 50 Gew.-% wasserlösliches Silikat, 1,0 bis 30 Gew.-% Kieselsäure und 0,05 bis 30 Gew.-% Stabilisator enthält.

3. Materialien nach Anspruch 2, dadurch gekenn-zeichnet, daß das Bindemittel 10 bis 35 Gew.-% was-serlösliches Silikat, 3,0 bis 10 Gew.-% Kieselsäure und 0,1 bis 10 Gew.-% Stabilisator enthält.

4. Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 3, da-durch gekennzeichnet, daß die organischen Stickstoff-verbindungen ausgewählt sind aus quaternisierten Mono-, Di-, Tri- oder Oligoaminen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffketten mit 2 bis 20 Kohlenstoff-atomien oder Aromaten in Form der Hydroxidverbin-dungen oder ihrer wasserlöslichen Salze und/oder de-ren Mischungen.

5. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösli-chen organischen Stickstoffverbindungen alkylierte oder hydroxyalkylierte Mono-, Di-, Tri- oder Oligoam-iine mit Kohlenwasserstoffkettenlängen von 2 bis 8 in Form quaterer Hydroxybasen oder ihrer wasserlösli-chen Salze sind.

6. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Stickstoffverbindungen ausgewählt sind aus der Klasse der N,N,N',N'-Tetraalkyl-N,N'-bishydroxyalkyl- $\alpha,\omega$ -alkylendiammonium-Verbindungen.

7. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösli-che Silikat in Form einer wässrigen Lösung oder einer

- Abmischung von Kalium- und/oder Natriumsilikat mit einem Feststoffgehalt von 2,5 bis 50 Gew.-% und einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{O}$  und/oder  $\text{Na}_2\text{O}$  von 2,0 : 1 bis 5,0 : 1 vorliegt.
8. Materialien nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumsilikat und/oder Natriumsilikat ganz oder teilweise durch Lithiumsilikat ersetzt ist. 5
  9. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäure in Form eines wasserhaltigen Siliciumdioxidsols mit einem Feststoffgehalt von mindestens 10 Gew.-% vorliegt.
  10. Materialien nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Siliciumdioxidhydrosol ein Kiesel sol mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 10 bis 60 Gew.-% und einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 100 nm ist. 15
  11. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 95 Gew.-% Bindemittel und 1 bis 95 Gew.-% Füllstoffe enthalten. 20
  12. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 99,9999 Gew.-% Bindemittel und 0,0001 bis 90 Gew.-% Pigment und/oder Farbstoff enthalten. 25
  13. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis zu 95 Gew.-% Füllstoff, 1 bis 99,9999 Gew.-% Bindemittel und 0,0001 bis 90 Gew.-% Pigment und/oder Farbstoff enthalten. 30
  14. Materialien nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Additive aus der Klasse der Netz- und/oder Dispergiermittel und/oder Hydrophobierungsmittel und/oder Entschäumer und/oder Lösemittel und/oder Verdicker und/oder Emulgatoren enthalten. 35
  15. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff ausgewählt ist aus der Klasse der Quarzite, Dolomie, Calcite, Schichtsilikate, Vulkanite, Faserstoffe, Kiesel erde wie z. B. Kieselgur und Diatomeenerden sowie reaktiven Füllstoffen die Verbindungen des Zink, Calcium, Strontium, Aluminium, Magnesium, Barium, Zirkon, Eisen, Titan, Phosphor, Bor und/oder deren Mischungen enthalten. 40
  16. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment oder der Farbstoff ausgewählt ist aus synthetischen und natürlichen anorganischen Pigmenten oder Farbstoffen sowie gegebenenfalls auch organischen Pigmenten oder Farbstoffen und/oder deren Mischungen. 45
  17. Materialien nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel bezogen auf das Gesamtbindemittel zusätzlich wasserdispergierbare bzw. wasserlösliche organische Bindemittel in Mengen von 0,1 bis 80 Gew.-% enthält. 50
  18. Materialien nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzlichen wasserdispergierbaren organischen Bindemittel ausgewählt sind aus der Klasse der Polyacrylate, Styrolacrylate, Acrylatmischpolymere, Vinylacetat, Polyurethandispersionen und Silikonharze und/oder deren Mischungen. 60
  19. Bindemittel enthaltend wasserlösliche Silikate und Kieselsäure zur Herstellung von silikatgebundenen Materialien, insbesondere Beschichtungs-, Form-, Klebe- und Spachtelmaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel wasserlösliche Silikate, Kieselsäure und eine oder mehrere wasserlösliche organi-

- sche Stickstoffverbindungen als Stabilisator enthält.
20. Bindemittel nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel jeweils gerechnet als Trockensubstanz, 2,5 bis 50 Gew.-% wasserlösliches Silikat, 1,0 bis 30 Gew.-% Kieselsäure und 0,05 bis 30 Gew.-% Stabilisator enthält.
  21. Bindemittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel 15 bis 35 Gew.-% wasserlösliches Silikat, 3,0 bis 10 Gew.-% Kieselsäure und 0,1 bis 10 Gew.-% Stabilisator enthält.
  22. Bindemittel nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Stickstoffverbindungen ausgewählt sind aus quaternisierten Mono-, Di-, Tri- oder Oligoaminen mit aliphatischen Kohlenstoffketten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Aromaten in Form der Hydroxyverbindungen oder ihrer wasserlöslichen Salze und/oder deren Mischungen.
  23. Bindemittel nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen organischen Stickstoffverbindungen alkylierte oder hydroxyalkylierte Mono-, Di-, Tri- oder Oligoamine mit Kohlenwasserstoffkettenlängen von 2 bis 8 in Form quaterer Hydroxybasen oder ihrer wasserlöslichen Salze sind.
  24. Bindemittel nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Stickstoffverbindungen ausgewählt sind aus der Klasse N,N,N',N'-Tetraalkyl-N,N'-bishydroxyalkyl- $\alpha$ -alkylendiammonium-Verbindungen.
  25. Bindemittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche Silikat in Form einer wässrigen Lösung oder einer Abmischung von Kalium- und/oder Natriumsilikaten mit einem Feststoffgehalt von 2,5 bis 50 Gew.-% und einem Molverhältnis  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{K}_2\text{O}$  und/oder  $\text{Na}_2\text{O}$  von 2,0 : 1 bis 5,0 : 1 vorliegt.
  26. Bindemittel nach einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Kaliumsilikat und/oder Natriumsilikat ganz oder teilweise durch Lithiumsilikat ersetzt ist.
  27. Bindemittel nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäure in Form eines Siliciumdioxidhydrosols mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 10 bis 60 Gew.-% und einem mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 100 nm enthalten ist.
  28. Verfahren zur Herstellung von Bindemitteln nach mindestens einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß zuerst eine Vormischung aus den wasserlöslichen Silikaten und der Kieselsäure hergestellt wird, und dann anschließend die wasserlöslichen organischen Stickstoffverbindungen als Stabilisator zugesetzt werden.